

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-119076
(43)Date of publication of application : 23.04.2003

(51)Int.Cl. C04B 35/495
H01B 3/02
H01B 3/12
H01G 4/12
H01P 7/10

(21)Application number : 2001-312142 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
(22)Date of filing : 10.10.2001 (72)Inventor : KATSUMURA HIDENORI
INOUE TATSUYA
KAGATA HIROSHI

(54) DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION AND CERAMIC ELECTRONIC PARTS USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a microwave dielectric ceramic composition having high insulation resistance and excellent electric characteristics for microwaves and sintered at low temperature, and to provide ceramic electronic parts which use the composition.

SOLUTION: The dielectric ceramic composition contains ≤ 2 wt.% of a glass composition as a sub component to the main component containing bismuth oxide, calcium oxide and niobium oxide in specified proportions and further preferably contains copper oxide by ≤ 0.2 wt.% in terms of CuO.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.10.2004
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-119076

(P 2003-119076 A)

(43) 公開日 平成15年4月23日 (2003. 4. 23)

(51) Int. C1. 7	識別記号	F I	マーク (参考)
C 0 4 B	35/495	H 0 1 B	3/02 A 4G030
H 0 1 B	3/02		3/12 3 1 8 Z 5E001
	3/12 3 1 8	H 0 1 G	4/12 3 5 8 5G303
H 0 1 G	4/12 3 5 8	H 0 1 P	7/10 5J006
H 0 1 P	7/10	C 0 4 B	35/00 J

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-312142 (P2001-312142)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(22) 出願日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

(72) 発明者 勝村 英則

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 井上 竜也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】誘電体セラミック組成物およびこれを用いたセラミック電子部品

(57) 【要約】

【課題】 絶縁抵抗値が高く、マイクロ波電気特性に優れた低温焼結のマイクロ波誘電体セラミック組成物およびこれを用いたセラミック電子部品を提供することを目的とする。

【解決手段】 酸化ビスマス、酸化カルシウムおよび酸化ニオブ成分を所定の割合で含む主成分に対し、副成分としてガラス組成物を2重量%以下、さらに好ましくは酸化銅をCuOに換算して0.2重量%以下含む誘電体セラミック組成物とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化ビスマス、酸化カルシウムおよび酸化ニオブよりなる組成物を $x \text{BiO}_{3/2} - y \text{CaO} - z \text{NbO}_{5/2}$ (x, y, z はモル比、 $x + y + z = 1$.)

0) と表したときの三成分組成図において、 x, y および z が下記のA、B、C、D、Eを頂点とする五角形の領域内にある主成分に対し、副成分としてガラス組成物を2重量%以下含有する誘電体セラミック組成物。

A : (x, y, z) = (0.55, 0.16, 0.29)

B : (x, y, z) = (0.50, 0.21, 0.29)

C : (x, y, z) = (0.44, 0.24, 0.32)

D : (x, y, z) = (0.44, 0.20, 0.36)

E : (x, y, z) = (0.50, 0.175, 0.325)

【請求項2】 副成分のガラス組成物が、35~60重量%の SiO_2 、0~30重量%の B_2O_3 、0~20重量%の Al_2O_3 、0~50重量%のMO (ただしMはCa、Sr、Baから少なくとも一種以上) により構成される請求項1に記載の誘電体セラミック組成物。

【請求項3】 第二の副成分として酸化銅を主成分100重量%に対し CuO に換算して0.2重量%以下含有する請求項1または2に記載の誘電体セラミック組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか一つに記載の誘電体セラミック組成物からなる誘電体層と、少なくとも銀または銅を含む導体層とを積層して形成した積層体からなるセラミック電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は特にマイクロ波、ミリ波などの高周波帯域で共振器、フィルタ、アンテナ、コンデンサ、インダクタ、回路基板などとして使用されるデバイスに有用な誘電体セラミック組成物およびこれを用いたセラミック電子部品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年の移動体通信機器の進展とともにない、誘電体セラミックと内部電極を積層して回路形成した積層型誘電体セラミックデバイスが広く用いられるようになった。小型で高性能のデバイスを得るために、誘電体セラミックの特性として、マイクロ波領域における比誘電率 (ϵ_r) が高いこと、誘電損失 ($\tan \delta$) が低い、すなわちその逆数のQ値が高いこと、さらに共振周波数の温度係数 (TCF) の絶対値が小さいことが求められる。また内部電極の導体には高導電率の金、銀、銅を主成分とする金属を用いる必要があり、導体と誘電体セラミックは一体で同時焼成されることから、こ

れらの金属が焼成によって溶融しない温度、すなわち850℃から1050℃の比較的低温で緻密に焼成する誘電体セラミックでなければならない。

【0003】 以上の要求を満足する誘電体セラミック組成物として特許2798105号公報に、 $\text{BiO}_{3/2} - \text{CaO} - \text{NbO}_{5/2}$ 系材料が本発明者らによって提案されている。この材料系は50以上の高い比誘電率、3~5GHzで300以上の高いQ値、50ppm/℃以下の小さい共振周波数の温度係数を有している。また105.0℃以下の低温で緻密に焼成するため、金、銀、銅などの高導電率の金属を用いた積層型の誘電体セラミックデバイスが得られ、極めて有用な材料系である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、この $\text{BiO}_{3/2} - \text{CaO} - \text{NbO}_{5/2}$ 系材料は、高温における絶縁抵抗値が低いことが本発明者らの検討により判明した。高周波共振器やフィルタでは直流電圧が誘電体セラミックに印加されることがないため問題ないが、積層セラミックコンデンサ、もしくはコンデンサを含む高周波回路モジュールを本材料系で作製した場合、直流バイアス電圧により絶縁破壊する恐れがあり、信頼性上、問題が生じる可能性があった。

【0005】 本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、絶縁抵抗値が高く、マイクロ波電気特性に優れた低温焼結のマイクロ波誘電体セラミック組成物およびこれを用いたセラミック電子部品を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明は以下の構成を有する。

【0007】 本発明の請求項1に記載の発明は、酸化ビスマス、酸化カルシウムおよび酸化ニオブよりなる組成物を、 $x \text{BiO}_{3/2} - y \text{CaO} - z \text{NbO}_{5/2}$ (x, y, z はモル比、 $x + y + z = 1.0$) と表したときの三成分組成図において、 x, y および z が下記のA、B、C、D、Eを頂点とする五角形の領域内にある主成分に対し、副成分として少なくとも SiO_2 を含むガラス組成物を2重量%以下含有したものであり、高温における絶縁抵抗値が高く、マイクロ波電気特性に優れた誘電体セラミック組成物を得ることができる。

【0008】 A : (x, y, z) = (0.55, 0.16, 0.29)

B : (x, y, z) = (0.50, 0.21, 0.29)

C : (x, y, z) = (0.44, 0.24, 0.32)

D : (x, y, z) = (0.44, 0.20, 0.36)

E : (x, y, z) = (0.50, 0.175, 0.325)

本発明の請求項2に記載の発明は、副成分のガラス組成物を、35～60重量%の SiO_2 、0～30重量%の B_2O_3 、0～20重量%の Al_2O_3 、0～50重量%のMO（ただしMはCa、Sr、Baから選ばれる少なくとも一種の元素）と限定したものであり、高温における絶縁抵抗値が高く、かつマイクロ波電気特性が極めて優れた誘電体セラミック組成物を得ることができる。

【0009】本発明の請求項3に記載の発明は、第二の副成分として酸化銅を主成分100重量%に対し CuO に換算して0.2重量%以下含有したものであり、950℃以下の低温で焼成が可能な誘電体セラミック組成物を得ることができる。

【0010】本発明の請求項4に記載の発明は、請求項1～3のいずれか一つに記載の誘電体セラミック組成物からなる誘電体層と、少なくとも銀または銅を含む導体層とを積層したものであり、絶縁抵抗値が高く、かつマイクロ波電気特性が極めて優れたセラミック電子部品を得ることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】（実施の形態1）以下、本発明の*20

*具体的な実施の形態について説明する。実施の形態1では誘電体セラミック組成物の作製方法および評価方法について説明する。

【0012】本発明の誘電体セラミック組成物を製造するための出発原料としては、各構成元素の酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機金属塩などを用いる。純度は9.9%以上が望ましいが特に限定されない。

【0013】まず副成分であるガラス組成物の作製方法について説明する。（表1）は、本発明の実施の形態1において使用したガラス組成物の構成元素重量比率である。（表1）の重量比率となるよう各出発原料を秤量し、エチルアルコールを溶媒としてポールミル法により24時間混合した。混合したスラリーを乾燥し、白金るつぼに入れ1400℃～1600℃で1時間熱処理することにより溶融し、溶融物を金属板に滴下させて急冷する。得られた熱処理物を上記混合と同様の方法によって粉碎することにより、副成分であるガラス組成物粉体を得る。

【0014】

【表1】

ガラス 番号	ガラス組成（重量%）										
	SiO_2	BaO	CaO	SrO	MO計	B_2O_3	Al_2O_3	La_2O_3	ZrO_2	Li_2O	K_2O
a	45	20	15		35	5	5	10			
b	35	25	15		40	5		15	5		
c	45	25	20	5	50					5	
d	45	25			25	5	20				5
e	45		30	15	45				5	5	
f	45			20	20	20	15				
g	60			10		10	20	10			
h	60				0	30	10				
i#	30	30	20		50	5	5	10			
j#	65			5		5	20	10			ガラス化できず
k#	60				0	95	5				ガラス化できず
l#	45	20			20	5	25				5
m#	40	25	25	5	55				5		

試料番号#印は、請求項1の範囲内であるが、請求項2の範囲外

MO= $\text{BaO} + \text{CaO} + \text{SrO}$

【0015】主成分の組成は特許2798105号公報より電気特性に優れたモル比で0.46 $\text{BiO}_{3/2}$ ～0.215 CaO ～0.325 $\text{NbO}_{5/2}$ を選択した。各出発原料を、このモル比となるよう秤量し、水を溶媒としてポールミル法により24時間混合した。混合したスラリーを乾燥し、アルミナ製るつぼに入れ、800℃で2時間仮焼した。この仮焼粉を解碎した後、先に作製したガラス組成物粉体を任意量添加し、これらを上記と同様の方法によって混合粉碎し乾燥させたものが目的とする原料粉体となる。

【0016】次に、本組成物の焼結体特性の評価方法について説明する。原料粉体にバインダとしてポリビニルアルコールの5%水溶液を10重量%加えて混合後、32メッシュのふるいを通して造粒し、100MPaで直径13mm、厚み約8mmの円柱体、直径13mm、厚み約1mmの円板体にプレス成形した。成形体を600℃で2時間加熱してバインダを焼却後、マグネシアの容器に入れ蓋をし、大気中において850～1100℃で

2時間保持して焼成した。

【0017】各特性は、密度が最高になる温度で焼成した焼結体で測定した。焼結した円板体の表裏面に市販の銀導体ペーストを塗布し、ベルト炉を用いて850℃で10分間焼き付けることにより電極を形成し、印加電圧500V、時間60秒、測定温度120℃の条件で高温下における絶縁抵抗値を測定した。また焼結した円柱体40を用い、誘電体共振器法によりマイクロ波における共振周波数と無負荷Q値を求めた。また焼結体の寸法と共振周波数より比誘電率を算出した。なお共振周波数は3～5GHzであった。無負荷Q値と共振周波数fを掛け合わせ、Qf積を算出し、これを誘電体セラミック組成物の損失を表す指標とした。この方法は当業者にとって一般的に行われている方法である。さらに-25℃、20℃及び85℃における共振周波数を測定し、最小二乗法により、その温度係数(TCF)を算出した。

【0018】（実施の形態2）実施の形態2では、 $\text{BiO}_{3/2}$ ～ CaO ～ $\text{NbO}_{5/2}$ 系材料なる主成分に対する、

ガラス組成物の添加による効果について検討した。結果を(表2)に示す。

*【0019】
*【表2】

試料番号	ガラス種	ガラス組成量(%)	焼結温度(°C)	比誘電率	誘電体特性	
					Qf 積(GHz)	TCF(ppm/C)
1*	a	0	1025	58	2700	+21
2	a	0.05	975	57	2500	+21
3	a	0.5	975	57	2500	+18
4	a	1.0	900	55	2200	+16
5	a	2.0	900	52	2000	+15
6*	a	3.0	875	50	800	+15
7	b	0.5	950	56	2000	+19
8	c	0.5	975	57	2500	+25
9	c	2.0	925	52	2000	+29
10	d	0.5	1000	58	2400	+18
11	e	0.5	975	56	2400	+19
12	f	0.5	950	55	2300	+18
13	g	0.5	975	57	2500	+19
14	h	0.5	975	55	2200	+16
15	b	2.0	950	53	1800	+16
16*	h	3.0	950	49	600	+12
17*	i	0.5	975	52	1800	+18
18*	j	添加ガラスが1600°Cで溶融できなかった				
19*	k	添加ガラスが1600°Cで溶融できなかった				
20*	l	0.5	1025	56	2200	+18
21*	m	0.5	975	55	2200	+32

試料番号*印は、請求の範囲外の比較例

試料番号#印は、請求項1の範囲内であるが、請求項2の範囲外

【0020】試料番号1のように、ガラスを添加しない場合、高温における絶縁抵抗値は $5 \times 10^8 \Omega$ であった。この値は、誘電体セラミック組成物をコンデンサとして用いるには低い値であり、信頼性上問題となる可能性がある。一方、試料番号2～5のようにガラス組成物aを2.0重量%以下の範囲で添加した場合、マイクロ波電気特性がほとんど変化することなく高温における絶縁抵抗値が $1 \times 10^{10} \Omega$ 以上と高くなることが確認できた。しかし試料番号6のようにガラス組成物aの添加量が3重量%と多くなるとQf積が急に小さくなり、その結果誘電体損失が大きくなりマイクロ波用誘電体セラミックとして望ましくない。

【0021】また試料番号7～15に示したように、添加するガラス組成物が請求項2の範囲内でb～hと変わっても、2重量%以下の添加であれば、おおむね傾向は同じで、マイクロ波電気特性を大きく損なうことなく高温絶縁抵抗値を改善することが可能であることを確認した。

【0022】次に請求項1の範囲内であるが請求項2の範囲内ではない例について説明する。

【0023】試料番号17のように、ガラス組成物中の SiO_2 の含有量が3.5重量%未満と低いガラス組成物iを添加した場合、および試料番号19のようにガラス組成物中の B_2O_3 の含有量が3.0重量%以上と多いガラス組成物kを添加した場合、高温絶縁抵抗の改善に対する効果はあるが、Qf積の低下率が若干大きい。また試料番号18のように、ガラス組成物中の SiO_2 の含有量が6.0重量%以上と多いガラス組成物jを添加した場合、および試料番号20のようにガラス組成物中のAl

20 $2O_3$ の含有量が2.0重量%以上と多いガラス組成物lを添加した場合、高温絶縁抵抗の向上率が小さい。これはガラス組成物の軟化点が高くなるためと考えられる。また試料番号21のように、ガラス組成物中のMOの含有量が5.0重量%以上と多いガラス組成物mを添加した場合、共振周波数の温度特性(TCF)が正側へシフトする傾向が見られる。

【0024】このように請求項2の組成範囲内に入らないガラス組成物を添加した場合、本発明の主たる目的である高温絶縁抵抗の改善の効果は認められるが、量産化が難しかったり、実用上特性に問題となる可能性があるため、請求項2の範囲内にあるガラス組成物を添加するのがより好ましい。なお、本実施の形態2においては、主成分 $B_2O_{3/2}-CaO-NbO_{5/2}$ 系組成について一例のみ示したが本請求項1に示した主成分 $B_2O_{3/2}-CaO-NbO_{5/2}$ 系の組成範囲において、この範囲内であればマイクロ波電気特性が確保され、さらに、高温絶縁抵抗値が改善されることを確認した。

【0025】(実施の形態3)実施の形態3では、第2の副成分酸化銅の添加による効果について検討した。主40成分である0.46 $B_2O_{3/2}-0.215CaO-0.325NbO_{5/2}$ を1.00重量%として酸化銅をCuOの形で、主成分の原料粉体混合時に0～3重量%添加した。実施の形態1と同様の方法で誘電体セラミック組成物を作製し、電気特性などを評価した結果を(表3)に示す。

【0026】

【表3】

試料番号	ガラス種	ガラス添加量(%)	CuO添加量(%)	焼結温度(℃)	誘電体特性			
					比誘電率	Q _d 積(GHz)	TCF(ppm/℃)	高温絶縁抵抗(Ω)
22*	a	0.5	0	975	57	2500	+18	1×10^{11}
23	a	0.5	0.05	925	57	2500	+18	2×10^{11}
24	a	0.5	0.2	900	58	2200	+17	7×10^{10}
25*	a	0.5	0.3	875	56	2000	+17	8×10^9
26*	a	2.0	0	900	52	2000	+15	2×10^{11}
27	a	2.0	0.2	875	52	1800	+15	8×10^{10}
28*	a	2.0	0.3	850	52	1600	+15	9×10^9
29*	h	0.5	0	975	55	2200	+15	8×10^{10}
30	h	0.5	0.05	925	55	2200	+15	4×10^{11}
31	h	2.0	0.2	900	59	1800	+16	5×10^{10}

試料番号*印は、請求項1、2の範囲内であるが、請求項3の範囲外

【0027】試料番号23、24、27、30、31のように請求項3の範囲に含まれる量の酸化銅を添加物として加えた場合、高温絶縁抵抗およびマイクロ波電気特性をほとんど劣化させることなく焼成温度を25℃以上低下させることができ、融点の低い銀電極との同時焼成が安定して可能となる。しかし試料番号25、28のように添加量が0.2重量%を越えると、高温絶縁抵抗が低下するので、酸化銅の添加量はCuOに換算して0.2重量%以下であることが好ましい。

【0028】(実施の形態4)実施の形態4では、本発明の誘電体セラミックを用いた積層型のセラミック電子部品の一例を説明する。

【0029】積層型のセラミック電子部品として、誘電体層と電極層を交互に積層した構造としては公知の積層セラミックコンデンサを作製した。断面図を図1に示す。ここで、1は誘電体層、2は内部電極、3は端子電極である。以下にその作製法について述べる。

【0030】(表3)の試料番号23のセラミック組成物に、有機バインダ、溶剤、可塑剤を加え、ボールミルなどで混合して得たスラリーを公知のドクターブレード法により厚み40μmのグリーンシートを作製する。導体金属には銀(100%)を選択し、エチルセルロースと溶剤を混合したビヒクルと混練し導体ペーストを作製した。

【0031】図1の構成となるようグリーンシートと導体層を積層する。導体層はスクリーン法により導体ペーストを矩形パターン(幅0.2mm)に印刷する。図1のように導体層は2層、導体層の間には40μm厚のグリーンシートを1枚積層した。なお全体の積層枚数は15枚である。積層体は40℃、500kg/cm²の条件でプレスすることにより完全に圧着される。カッターを用いて個々の素子(長さ1.2mm×幅0.6mm)に切断した後、500℃、10時間保持の条件で有機成分を飛散させ、925℃、2時間保持の条件で焼成した。端子電極3として、市販の銀ペーストを図のように塗布し、800℃で10分間保持する条件で焼き付け、積層セラミックコンデンサを得た。

10 【0032】焼成後のコンデンサの大きさは、長さ1.0mm、幅0.5mm、厚み0.5mmであった。また内部電極2間の誘電体層1の厚みは25μm、内部電極2の厚みは約6μmであった。

【0033】1GHzにおけるコンデンサ容量値、Q値をマテリアルアナライザを用いて測定した結果、容量値は2.0pF、Q値は約800であった。比較例としてほぼ同じ容量値、形状の市販されている積層セラミックコンデンサのQ値を測定すると約300であった。このことから、本発明による積層セラミックコンデンサは極めて優れた電気特性を示す。

【0034】また作製した積層セラミックコンデンサの絶縁抵抗値を印加電圧50V、測定時間1分間の条件で測定した結果、室温下では $3 \times 10^{13}\Omega$ 、120℃の高温下でも $2 \times 10^{11}\Omega$ と十分高く、積層セラミックコンデンサとしての信頼性も優れていることを確認した。

【0035】なお、内部電極2の導体として銀(100%)以外に銀-白金合金、銀-パラジウム合金、銅などを用いた場合でも、同様の効果が得られる。ただし銅を導体とする場合は、脱バインダ、焼成を還元雰囲気で行う必要がある。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように本発明によると、高温における絶縁抵抗値が高く、マイクロ波電気特性に優れ、1050℃以下の低温で焼成する誘電体セラミック組成物を得ることができる。この誘電体セラミック組成物を用いると、マイクロ波電気特性に優れ、かつコンデンサ部分の絶縁信頼性に優れたマイクロ波用モジュール部品等の提供が可能となり、工業的価値が大きいものである。

【図面の簡単な説明】

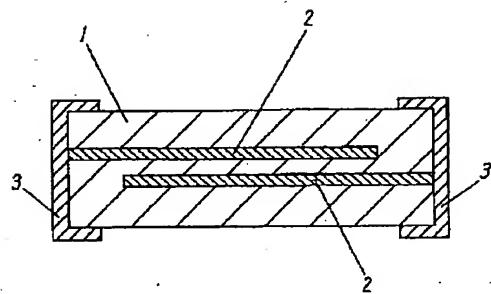
【図1】本発明の実施の形態4におけるセラミック電子部品の断面図

【符号の説明】

- 1 誘電体層
- 2 内部電極
- 3 端子電極

【図1】

1 誘電体層
2 内部電極
3 端子電極



フロントページの続き

(72) 発明者 加賀田 博司
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

F ターム (参考) 4G030 AA08 AA09 AA10 AA20 AA31
AA35 AA36 AA37 AA43 BA09
5E001 AB03 AC09 AE00 AE04
5G303 AA01 AA02 AA05 AB10 AB15
BA12 CA03 CB01 CB02 CB03
CB05 CB06 CB11 CB21 CB30
CB32
5J006 HC07